

Hard Film Excellent in Adhesion and Method of Producing thereof

【発明の属する技術分野】

本発明は、切削工具、摺動部材、金型等の部材の表面に被覆される硬質皮膜およびその製造方法に関するものであり、詳細には、B-C系皮膜または立方晶窒化硼素膜を最表面層とする硬質皮膜であって、超硬合金や高速度工具鋼などの基材表面に密着性良く形成することができる硬質皮膜、およびこうした硬質皮膜を製造するための有用な方法に関するものである。

【従来の技術】

BおよびCを含む皮膜（以下、「B-C系皮膜」と呼ぶことがある）は、炭化ホウ素（ B_4C ）に代表されるように、高硬度（ピッカース硬さHVで3500程度）で耐熱性にも優れていることから、切削工具や高温環境下で使用される摺動部材、金型等への適用が検討されている。

しかしながら炭化ホウ素等のB-C系皮膜は、切削工具等の素材として汎用されている超硬合金（WC基超硬合金）や高速度鋼に対する密着性が悪く、例えばこれらの素材表面に炭化ホウ素を被覆して切削工具に適用した場合には、工具使用中に早期に皮膜剥離が発生するという問題がある。こうしたことから、超硬合金や高速度鋼に対する密着性を向上させるといった観点から、様々な技術が提案されている。

こうした技術として、例えば高速度鋼を基材とし、この基材表面にTi層を中間層として形成した後、 B_4C ターゲットを使用してスパッタリング法によってB-C系皮膜を中間層上に形成する技術が提案されている（例えば、Hauzer Techno Coating News Letter 17-4-2001 参照）。この技術では、Tiを中間層として形成することによって、B-C系皮膜とTi層との間にTi-B結合を形成してB-C系皮膜の密着性を高めるものである。

こうした技術の開発によって、B-C系皮膜を高速度鋼表面に直接形成した場合に比べて密着性向上が図れたのであるが、密着性に関与しているTi-B結合が界面のごく一部にしか形成されず、切削工具等の素材として適用できるほど十分な密着性が達成されていない。

一方、超硬合金母材表面に、 B_xC （ $x=3.5\sim4.5$ ）の硬質層（外層）を形成するに際して、 B_xC （ $x=0.5\sim2$ ）のCリッチ傾斜組織層や、Ti、Zr、Hf等の窒化物、炭化物、炭窒化物からなる層を内層（中間層）として形成する皮膜構成についても提案されている（例えば、特開平4-57604号公報、特開平4-57605号公報）。

しかしながら、これらの技術においても、中間層と B_xC （ $x=3.5\sim4.5$ ）硬質層との結合領域は界面のごく一部であり、十分な密着性が達成されているとはいえない。

更に別の膜として、立方晶窒化硼素膜（以下、「cBN膜」と略記することがある）は、高硬度で耐熱性にも優れていることから、切削工具や高温環境下で使用される摺動部材、金型等への適用が検討されている。

しかしながら、cBN膜は膜応力が大きく、切削工具等の素材として汎用されている超硬合金(WC基超硬合金)や高速度鋼に対する密着性が悪いという問題がある。例えばこれらの素材表面にcBN膜を被覆して切削工具に適用した場合には、工具使用中に早期に皮膜剥離が発生するという事態が生じる。こうしたことから、超硬合金や高速度鋼に対する密着性を向上させるという観点から、様々な技術が提案されている。

cBN膜の膜応力を緩和するという観点から、周期律表第4A、5A、6A族の遷移金属、AlおよびSiよりなる群から選ばれる1種以上の元素をcBN皮膜中に含有させる技術が提案されている(例えば、特開平2002-167205号公報参照)。

しかしながら、この技術においては、cBN膜の膜応力が十分に低減されるとは言えず、密着性は依然として不十分である。

一方、BおよびN含有量が傾斜的に変化する中間層を基材表面に形成すると共に、この中間層中にCを含有させることによって、中間層中にB-C、C-N結合を析出させ、その後B₄Cターゲットを使用してスパッタリング法によってcBN系皮膜を中間層上に形成する技術も提案されている(例えば、「Surf.Coat Technol」,K.Yamamoto 等,142-144,(2001)881 参照)。

この技術では、中間層の高硬度化を図ることによって基材との密着性を高めるものである。しかしながら、B-C結合やC-N結合を形成するだけでは、中間層の硬度上昇は不十分であり、またC-N結合は高温で不安定であるので、使用時の温度上昇によって分解してしまい、期待するほどの効果が達成されないという問題がある。

【発明の概要】

本発明はこうした状況の下でなされたものであって、その目的は、超合金や高速度鋼等の基材へ密着性良く形成することのできる硬質皮膜、およびこうした硬質皮膜を製造するための有用な方法を提供することにある。

上記目的を達成することのできる本発明の硬質皮膜とは、基材上に形成される硬質皮膜であって、少なくとも下記(1)～(3)の層を含んで積層された点に要旨を有するものである。

(1) 周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属、あるいは周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属の窒化物および／または炭窒化物層からなる基材側の第1層

(2) BおよびCを含有する表面層

(3) 前記第1層と表面層の間に介在されて形成され、0.05μm以上の厚さを有し、第1層側から表面層側になるにつれて、BおよびCの含有量が連続的または段階的に変化する傾斜組成層

本発明の硬質皮膜においては、前記第1層が周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属からなる場合、前記第1層と傾斜組成層の間に、周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属の窒化物および／また

は炭窒化物層を更に介在されることも有用である。

これらの硬質皮膜においては、前記傾斜組成層は、BおよびC以外の成分として前記第1層に含まれる周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素を含有することが好ましい。その場合、前記傾斜組成層内におけるそれら元素の含有量も、BおよびCの含有量が連続的または段階的に変化するのに対応して、連続的または段階的に変化することになる。更にその場合、それら元素と、Bおよび／またはC（傾斜組成層に窒化物および／または炭窒化物層が積層される場合には、B、CおよびNの少なくともいずれか）との結合が含まれたものであることが好ましく、こうした結合を有することによって、硬質皮膜の密着性が更に向上したものとなる。

本発明の硬質皮膜においては、(a) 前記表面層中のBに対するCの比率がモル比で0.1～0.3であることや、(b) 前記表面層に、周期律表4A、5A、6A族の元素、Si、AlおよびNよりなる群から選ばれる1種以上の元素が0.02～0.5モルの比率で含有されたものである等の要件を満足することが好ましく、これらの要件を満足することによって、硬質皮膜の機械的特性を更に向上させることができる。

一方、上記のように硬質皮膜を製造するに当たっては、周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属または合金のターゲットと、BおよびCを含有するターゲットを、同一真空容器内に夫々少なくとも1つずつ配置して、基材を回転しながらスパッタリング法を適用し、基材表面に硬質皮膜を形成するようにすればよい。

また、上記目的を達成することのできる本発明の硬質皮膜は、立方晶窒化硼素膜を最表面層として有し、該立方晶窒化硼素膜は、BおよびNを含有する層から核発生した状態で積層されており、前記BおよびNを含有する層は少なくともその核発生した部分においてBに対するNの比率がモル比で0.8～1であり、且つ周期律表第4A、5A、6A族元素およびSiよりなる群から選ばれる1種以上の元素をモル比で0.02～0.1含有する点に要旨を有するものである。

本発明の硬質皮膜においては、(a) 前記BおよびNを含有する層中には、周期律表第4A、5A、6A族元素およびSiよりなる群から選ばれる1種以上の元素と、Bおよび／またはNとの結合が含まれたものであることや、(b) 少なくとも核発生部においてCをモル比で0.2以下含有するものである等の要件を満足することが好ましい。

本発明の硬質皮膜は、上記構成の膜構成を基材表面に直接形成することによって、その効果が発揮されるものであるが、必要によって基材側にBおよびCを含む膜を形成し、この膜上に硬質皮膜を形成しても良い。その基材側のBおよびCを含む膜として前述の(1)～(3)からなる積層構造を用いれば好適である。

一方、上記のように硬質皮膜を製造するに当たっては、周期律表第4A、5A、6A族元素およびSiよりなる群から選ばれる1種以上の金属または合金のターゲットと、BおよびCを含有するターゲットを、同一真空容器内に少なくとも1つずつ配置して、スパッタリング法を適用し、基材表面に硬質皮膜を形成するようにすればよい。

本発明は以上の様に構成されており、超硬合金や高速度鋼等の基材へ密着性良く形成することのできる硬質皮膜が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明で用いたスパッタリング成膜装置の概要を模式的に示した平面図である。

【図 2】

表 1 の No. 1 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図 3】

表 1 の No. 2 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図 4】

表 1 の No. 3 ～ 5 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図 5】

表 1 の No. 6、7 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図 6】

表 1 の No. 8 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を示すプロファイルである。

【図 7】

表 1 の No. 9 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図 8】

表 1 の No. 10 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図 9】

表 1 の No. 11 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図 10】

表 2 の No. 1 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図 11】

表 2 の No. 2 の硬質皮膜における SIMS 分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図 12】

表2のNo. 3の硬質皮膜におけるSIMS分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図13】

表2のNo. 4の硬質皮膜におけるSIMS分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図14】

表2のNo. 5の硬質皮膜におけるSIMS分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図15】

表2のNo. 6の硬質皮膜におけるSIMS分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図16】

表2のNo. 7の硬質皮膜におけるSIMS分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図17】

表2のNo. 8の硬質皮膜におけるSIMS分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【図18】

表2のNo. 9の硬質皮膜におけるSIMS分析結果を模式的に示すプロファイルである。

【発明の好ましい形態】

まず、第1の発明の硬質皮膜について説明する。

これまで提案されている中間層では、表面層として形成されるB-C系皮膜との密着性が十分とはならない理由は、中間層と表面層における機械的特性の違いが大きく原因しているものと考えることができた。本発明者らは、こうした機械的特性の違いを是正すれば密着性の良好な硬質皮膜が実現できるのではないかとこの観点から検討を重ねた。

その結果、周期律表4A、5A、6A族の元素(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, MoおよびW)よりなる群から選ばれる1種以上の金属からなる基材側の第1層と、BおよびCを含有する表面層との間に、BおよびCを含有する層を形成し、且つこの層中のBおよびCの含有量を第1層側から表面層側になるにつれて、連続的または段階的に変化する傾斜組成として表面側になるにつれて表面層の組成に近づくように制御することで、高密着性が達成されることを見出し、本発明を完成した。

金属Ti中間層上に直接炭化ホウ素膜を形成した場合には、金属Tiと炭化ホウ素膜では硬度やヤング率等の機械的特性が大きく異なることから、摺動時などに外部応力が加わったときの上下層での変形挙動が大きく異なってしまう、界面での剥離が生じやすい。こ

れに対して、本発明のように表面層と金属層（第 1 層）の間に傾斜組成層を介在させ、上記機械的特性が連続的または段階的に変化するように制御することによって、界面が実質上存在しないために外部応力負荷時の変形挙動に対して追従し易くなって皮膜の剥離が生じにくくなるのである。

この傾斜組成層において、B および C の含有量は連続的に変化していてもかまわないし、あるいは不連続に変化する所が存在してもかまわない。（段階的変化）また、この傾斜組成層において、B の含有量と C の含有量との比率を一定に保ちつつ変化していてもかまわないし、あるいは B の含有量と C の含有量とが独立的に変化してもかまわない。要は、この傾斜組成層において、何らかの形で表面側になるにつれて表面層の組成に近づくようにすればよい。

外部応力がさらに過酷な条件下にある場合には、基材表面に、基材よりも硬質な金属窒化物や炭窒化物層（周期律表 4 A、5 A、6 A 族の元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属の窒化物および／または炭窒化物層：以下「炭化物・炭窒化物層」と呼ぶことがある）を形成してやる（即ち、金属第 1 層の代わりに炭化物・炭窒化物層を設ける）ことで、機械的特性がより近く、連続的に変化するために外部応力に対する耐久性が増すことになる。また金属窒化物と基材の密着性が悪いときには基材と炭化物・炭窒化物層の間に、更に金属層を設ける構成（即ち、前記金属第 1 層と傾斜組成層の間に炭化物・炭窒化物層を介在させる構成）を採用することも有用である。

本発明の硬質皮膜においては、金属層（前記第 1 層）や傾斜組成層には実質的に金属元素と B および C（窒化物・炭窒化物層を形成した場合には B、C および N）が含まれているわけであるが、金属元素は単体の金属状態で存在するのではなく、B や C（または B、C および N の少なくともいずれか）と化学結合を有していることが望ましい。

上記化学結合の割合は、傾斜層中における任意の点の金属元素と B、C、N の組成を比較して、各金属元素が形成する B、C、N 化合物の組成比から金属元素或は B、C、N が余るかを計算する。そして金属元素が余る場合には、含有する B、C、N のうち金属元素と結合している割合、逆に金属元素が足りない場合には、含有する金属元素のうち B、C、N と結合している割合で定義される。例えば、後記図 4 に示した皮膜組成では、Ti は TiB_2 、 TiC の量論化合物を形成するので、 $Ti_2(B_2C)$ の組成（金属：B、C = 2 : 3）に対して Ti が少なければ、結合の割合を Ti で、それ以上の Ti 量では B、C の結合割合で定義される。B、C リッチ部分は B、C の組成比によっては軟質な皮膜となることがあり、傾斜層部の硬度低下即ち密着性に悪影響を与えることから、特に上記に定義した部分のうち、B、C リッチ部分に添加された金属元素が各々 B、C（或は N）と結合を生じ、当該部分の硬度上昇をもたらす方が望ましい。尚、この化学結合の割合は、50% 以上であることが好ましく、より好ましくは 80% 以上、更に好ましくは 90% 以上とするのが良い（この結合を形成する方法については、後述する）。

周期律表 4 A、5 A、6 A 族の元素は、全て B、C、N 等と結合して硬質の化合物を生

成する元素であり、これらの結合が傾斜組成層内に析出することによって、傾斜組成層部分の硬度が上昇して強度が増加し、剥離しにくくなる。また傾斜組成層中のBやCの含有量が増加するに従って、金属元素量は低下するので、上記結合の割合は基材より表面方向に向かって連続的に減少する。尚、周期律表4A、5A、6A族の元素のうち、より高硬度の化合物（炭化物、硼化物および窒化物）を形成するという観点からして、Ti、Nb、TaおよびWが好ましい。

BおよびCを含有する表面層は、基本的には最上層となる部分であるが、この層中のBに対するCの比率はモル比で0.1～0.3であることが好ましい。Bに対するCの比率が上記の範囲内で表面層の硬度が最大となり、切削工具や耐摩耗摺動部材に好適な膜となる。この比率がモル比で0.1未満になると、Cと結合しない非晶質Bが析出し、硬度が低下する。またモル比が0.3を超えると、Bと結合しない非晶質Cが析出し、硬度低下および耐熱性が劣化（Cは酸化され易い）する。より好ましいモル比は、0.15～0.25の範囲である。

上記表面層には、上記した周期律表4A、5A、6A族の元素の他、Si、AlおよびNよりなる群から選ばれる1種以上の元素を0.02～0.5モルの比で含有することも有用であり、こうした元素を表面層に含有することにより、これらの元素とBやCとの化合物が形成され、より高硬度で耐摩耗性に優れる皮膜を形成することができる。特に、Nを含有させることによって、硬度が非常に高い立方晶窒化ホウ素（cBN）を形成することができるので有効である。これらの元素の含有量がモル比で0.02未満では上記の効果が発揮されず、0.5を超えるとBやCと結合しない金属成分が析出して、硬度が低下することになる。

本発明の硬質皮膜の構造を実現するに当たっては、周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属または合金のターゲットと、BおよびCを含有するターゲットを、同一真空容器内に少なくとも1つずつ配置して、基材を回転しながらスパッタリング法を適用し、基材表面に硬質皮膜を形成するようにすればよい。こうした構成を採用することによって、真空を破ることなく第1層／（金属窒化物・炭窒化物層）／傾斜組成層／表面層や、第1層／傾斜組成層／（金属窒化物・炭窒化物層）／表面層の皮膜構造の成膜が可能であり、より密着性に優れた硬質皮膜が実現できる。

このスパッタリング法による膜形成において、その金属または合金のターゲットおよびBおよびCを含有するターゲットの各々に印加する電力を時間的に連続的または段階的に変化させることにより、第1層側から表面層側になるにつれてBおよびCの含有量が連続的または段階的に変化する傾斜組成層を実現することができる。

また上記製造方法において、適用する方法は基本的にスパッタリング法であるが、周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素と、B、CおよびNの少なくともいずれかとの結合を形成するという観点からして、アンバランスドマグネトロンスパッタリング法（UBMS法）を適用することが好ましい。このUBMS法では、

ターゲットに印加する磁場のバランスを意図的に崩して、基材に入射するイオン量を増加させており、こうした方法では基材にイオンした元素が多く入射して上記のような結合を形成し易くなるのである。

本発明の硬質皮膜における第1層（金属層）、窒化物・炭窒化物層および傾斜組成層等の厚さは、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。これらの層の厚さが $0.05 \mu\text{m}$ 未満では、密着性向上効果が達成されにくく、 $1 \mu\text{m}$ を超えても密着性向上効果が飽和するばかりではなく、プロセス時間が長くなるなど実施上の不利がある。これらの層のより好ましい厚さは、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である。

尚、本発明の硬質皮膜においては、後の第2の発明の所で述べるように、表面層の上に更にBN皮膜を形成することも可能である。高硬度のcBN（立方晶）皮膜を形成した場合には優れた耐摩耗性および耐酸化性が得られ、hBN（六方晶）皮膜を形成した場合には優れた潤滑性（低摩擦係数）および耐酸化性が得られる。

また、本発明に係るBおよびCを含有する表面層（若しくは、必要によって形成されるBN皮膜）は、周期律表4A、5A、6A族の元素、およびAl、Siよりなる群から選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOの1種以上より選択される化合物からなる層上（即ち、化合物層を下地層として）に形成することも有用であり、これによって耐摩耗性の更なる向上が図れ、切削工具等の耐摩耗性用途に好適となる。

本発明で用いる基材としては、上記超合金や高速度鋼に限らず、例えばサーメットやセラミックス等にも適用でき、こうした素材に対しても本発明の硬質皮膜は密着性良く形成することができるものである。

次に、第2の発明の硬質皮膜について説明する。

これまで提案されている密着性改善技術では、BおよびNを含有する傾斜組成中間層中にCを含有させることによって、該中間層中にB-C、C-N結合を析出させ、中間層の高硬度化によって密着性の向上を図るものがあるが、こうした技術では十分な密着性が達成されているとはいえない。

本発明者らは、こうした従来技術における問題を解決するという観点から検討を重ねた。その結果、少なくともcBNを核発生させるB/N含有部分（以下、「核発生部」と呼ぶ）に、BおよびNと安定で高硬度の結合を形成する金属元素を含有させることによって、BおよびNの含有部分の硬度をより一層増加させ、密着性が大幅に改善されることを見出し、本発明を完成した。尚、「核発生部」とは、cBN（立方晶）構造を有する結晶がhBN（六方晶）構造を有する層中より析出した部分を示し、透過型電子顕微鏡（TEM）観察や赤外分光等によって観察、同定が可能となっている部分を意味し、本発明の硬質皮膜ではこうした核発生部からcBN膜が成長した状態で積層されているものである。

また、上記金属元素としては、周期律表第4A、5A、6A族元素（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびW）およびSiが挙げられ、これらの1種または2種

以上を含有させることでその効果が発揮されるが、その含有量はモル比で0.1以下とする必要がある。詳細な原因は不明であるが、金属元素の含有量がモル比で0.1を越えると、cBNの核発生が阻害されるためであり、好ましくモル比で0.07以下とするのがよい。これらの金属元素のうち、BやNとより高硬度の結合を形成するという観点からして、好ましいのはTi, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, WおよびSiである。

尚、上記趣旨から明らかなように、前記BおよびNを含有する層中には、周期律表第4A、5A、6A族元素およびSiよりなる群から選ばれる1種以上の元素と、Bおよび/またはNとの結合が含まれたものとなる。

一方、金属元素の含有量がモル比で0.02未満になると、金属元素を含有させる効果が低くなって、硬度上昇が図れなくなる。金属元素含有量のより好ましい下限は、モル比で0.04である。

cBN相を析出させるためには、cBN膜中のBとNの比率も適切な範囲に制御する必要がある、少なくとも核発生部においてBに対するNの比率がモル比で0.8~1とする必要がある。cBNを核発生した後は、金属元素が存在しなくてもcBN相の硬度によって層（表面層）の硬度上昇が実現できるので、基本的には金属元素の含有は不要になるのであるが、使用目的によって核発生部以外にも金属元素の含有は有用である。

前記BおよびNを含有する層中には、少なくとも核発生部においてCをモル比でCをモル比で0.2以下含有することも有用である。これによって、同時に含有する金属元素との間に金属-C結合を析出させ、より一層の高硬度化が図れることになる。また、金属元素が含有されていると、CはB-CあるいはC-N結合に比較して金属-C結合が形成されやすいので、不安定なC-N結合の析出が抑制されるという効果も発揮される。但し、Cの含有量がモル比で0.2を超えるとC-N結合が析出し易いので、0.2以下とすることが好ましい。より好ましくは、金属元素の含有量と同程度とするのがよく、モル比で0.1以下である。

本発明の硬質皮膜は、上記構成の膜構成を基材表面に直接形成することによって、その効果が発揮されるものであるが、必要によって基材側にBおよびCを含む膜を形成し、この膜上に本発明の硬質皮膜を形成するようにしても良い。このとき用いるBおよびCを含む膜としては、代表的にはB₄C膜が挙げられるが、この膜と最表面層としてのcBN膜との密着性を向上させるという観点からして、前記BおよびNを含有する層にCを含有させると共に、この層の組成がB₄C膜からcBN膜になるにつれて両層の組成に近づくような傾斜組成層とすることも有用である。

また、上記B₄C膜を形成する場合には、この皮膜との密着性が悪い基材（例えば、超硬合金や高速度鋼）を用いるときには、前述の第1の発明のように構成することによって、基材とB₄C膜の密着性向上を図ることができる。このように、基材の上に第1の発明のB₄C膜を形成し、更にその上に第2の発明のcBN膜を形成するような構成とすれば、より密着性の高い硬質皮膜を実現することが可能となる。

本発明の硬質皮膜の構造を実現するに当たっては、周期律表第4 A、5 A、6 A族元素およびSiよりなる群から選ばれる1種以上の金属または合金のターゲットと、BおよびCを含有するターゲットを、同一真空容器内に少なくとも1つずつ配置して、スパッタリング法を適用し、基材表面に硬質皮膜を形成するようにすればよい。こうした構成を採用することによって、真空を破ることなく、様々な皮膜構造の成膜が可能であり、より密着性に優れた硬質皮膜が実現できる。

本発明の硬質皮膜におけるBおよびNを含有する層の厚さは、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。この層の厚さが $0.05 \mu\text{m}$ 未満では、密着性向上効果が低く、 $2 \mu\text{m}$ を超えても密着性向上効果が飽和する。この層のより好ましい厚さは、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である。また最表面層の厚さは、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲が適当である。

尚、本発明に係る硬質皮膜は、周期律表4 A、5 A、6 A族の元素、およびAl, Siよりなる群から選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOの1種以上より選択される化合物からなる層上（即ち、化合物層を下地層として）に形成することも有用であり、これによって耐摩耗性の更なる向上が図れ、切削工具等の耐摩耗性用途に好適となる。また、本発明で用いる基材としては、上記超硬合金や高速度鋼に限らず、例えばサーメットやセラミックス等も適用でき、こうした素材に対しても本発明の硬質皮膜は密着性良く形成することができるものである。

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例に限定されるものでなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲に適当に変更を加えて実施することも可能であり、これらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例に限定されるものでなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲に適当に変更を加えて実施することも可能であり、これらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【実施例1】

図1は、スパッタリング成膜装置の概要を模式的に示した平面図である。この成膜装置では、2つのスパッタリング用電源を有し、周期律表4 A、5 A、6 A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属ターゲット1と、炭化ホウ素(B_4C)またはBからなるターゲット2を設置し、基材（被処理物）をテーブルにて回転させつつ、真空容器内にスパッタガスを導入して成膜を行なうものである。

図1に示した成膜装置を用いて各種の硬質皮膜を形成した。このとき、成膜用の基材には鏡面研磨した超硬合金基材を用い、金属層（第1層）成膜時には、金属ターゲット1のみに電力を印加し、スパッタガスとしてArを、窒化物、炭化物、炭窒化物層形成時には夫々Arと窒素の混合ガス、Arと炭素の混合ガスおよびAr、窒素、メタンの混合ガスを使用した。

金属層を形成した後、炭化ホウ素ターゲット2への電力を傾斜的に増加させ、金属ター

ゲット 2 への電力を傾斜的に減少させることで、傾斜組成層を作製した。また窒化層上に傾斜組成層を作製する場合には、金属ターゲット 1 の電力を減少させると共に、Ar ガスに対する窒素ガスの割合も傾斜的に減少させた。炭化層上に傾斜組成層を作製する場合には、金属ターゲット 1 の電力を減少させると共に、Ar ガスに対するメタンガスの割合も傾斜的に減少させた。各々のターゲット 1、2 に入力した電力は最大で 1.5 kW とし、成膜時の圧力は全圧で 0.6 Pa である。

また窒素/Ar、メタン/Ar の比は 0～0.5 の範囲で目的に応じて制御した。基材に印可する電圧は、-100 V の一定とした。基材温度は 200～400℃の間で制御した。膜厚は、金属層および炭窒化物層で 0.2～0.4 μm 程度、傾斜組成層で 0.2～0.4 μm 程度、表面層で 2～3 μm とした。

下記表 1 に示す各サンプルを作製した。表中、No. 8 (図 6) においては、炭化ホウ素ターゲット 2 の代わりにホウ素ターゲットを用い、メタンガスにより C を添加した。No. 10 と 11 においては、炭化ホウ素ターゲット 2 として B₄C よりもホウ素の含有割合の大きい物を用いた。

下記表 1 に示す各サンプルの密着性をスクラッチ試験にて評価した。このときのスクラッチ試験条件は下記の通りである。また XPS (X 線光電子分析法) にて、傾斜組成層中の金属元素の結合状態を検出した。このとき、XPS スペクトルの B、C (或は N) リッチ部分の金属元素の添加した量に占める B、C、N との結合を生じている割合 (スペクトルの面積比率) で結合割合を測定した。また、この結合割合は、B/C リッチ層における任意の 3 点の測定値の平均である。これらの結果を、下記表 1 に一括して示す。尚、傾斜組成層の形成に関して、表 1 中、No. 3、12 はバランストマグネトロンスパッタリング法 (BMS 法) とし、それ以外はアンバランストマグネトロンスパッタリング法 (UBMS 法) とした。

(スクラッチ試験条件)

圧子 : ダイヤモンド (先端径 : 200 μmR)

荷重増加速度 : 100 N/分

ひっかき速度 : 10 mm/分

荷重範囲 : 0～100 N

【表 1】

No.	皮膜構造 (数値はモル比)				金属元素の結合	結合割合 (%)	密着性 (N)
	第1層	中間層	傾斜組成層	表面層			
1	—	—	—	B:0.8, C:0.2	—	—	10
2	Ti	—	—	B:0.8, C:0.2	—	—	20
3	W	—	W-B-C	B:0.8, C:0.2	W-B, W-C	55	45
4	Ti	—	Ti-B-C	B:0.8, C:0.2	Ti-B, Ti-C	75	50
5	Nb	—	Nb-B-C	B:0.8, C:0.2	Nb-B, Nb-C	88	50
6	TiN	—	Ti-B-C-N	B:0.8, C:0.2	Ti-B, Ti-C, Ti-N	95	55
7	TaN	—	Ta-B-C-N	B:0.8, C:0.2	Ta-B, Ta-C, Ta-N	90	65
8	NbC	—	Nb-B-C	B:0.8, C:0.2	Nb-B, Nb-C	98	70
9	Ti	TiN	Ti-B-C-N	B:0.8, C:0.2	Ti-B, Ti-C, Ti-N	99	80
10	W	—	W-B-C	B:0.75, C:0.15, W:0.1	W-B, W-C	>99	80
11	Ti	TiN	Ti-B-C-N	B:0.7, C:0.2, N:0.1	Ti-B, Ti-C, Ti-N	>99	80
12	Nb	—	Nb-B-C	B:0.8, C:0.2	Nb-B, Nb-C	65	45
13	Zr	—	Zr-B-C	B:0.8, C:0.2	Zr-B, Zr-C	95	80

表 1 に示した各積層皮膜の構造を S I M S (二次イオン質量分析法) にて検出し、深さ方向の組成分布を検出した。その結果を、模式的に図 2 ～ 9 に夫々示す。尚、図 2 ～ 9 にて「深さ」とは、基材表面から 0 . 2 μ m に位置を基準 (深さ : 0 μ m) とした表面層側への距離を示す。

これらの結果から、次のように考察できる。まず、No. 3 ～ 13 のものは、本発明で規定する要件を満足する実施例のものであり、スクラッチ試験においていずれも 45 N 以上という、優れた密着性が達成されていることが分かる。

これに対して、No. 1、2 のものでは、本発明で規定する要件のいずれかを欠くものであり、密着性が劣化していることが分かる。

前記図 1 に示した装置構成では、金属ターゲット 1 と炭化ホウ素 (B_4C) ターゲット 2 を夫々一つずつ配置したものであるが、本発明で適用する装置はこうした構成に限らず、各ターゲット 1、2 を同一真空容器内に夫々複数個配置することもでき、こうした装置を使用して成膜することによって、より緻密な積層膜構造を実現することができる。

また、上記装置構成では、テーブルを回転させつつ成膜を行ったが、こうした構成は金属元素と、B および C を含有するターゲットを用いて本発明の構成の皮膜 (例えば、金属層 / 傾斜組成層 / B, C 含有層) を形成する上で有効である。本発明では、傾斜組成層を形成する方法として、異なる蒸発源 (ターゲット 1、2) を同時に放電させ、基材を回転させながら形成を行うものであるが、こうした構成では、基材が金属ターゲット 1 の正面を通過するときは薄い金属層が、B および C を含有するターゲット 2 の正面を通過するときには B、C 含有膜が形成され、見かけ上多層膜となるのであるが、一般にスパッタリングなどの PVD 法による蒸着粒子はエネルギーを有していることから、上記金属層と B、C 含有層間にて界面ミキシングが生じ、深さ方向にほぼ均一な膜となる。但し、界面のミキシング効果にはエネルギーに応じた限界があることから、蒸発減前を通過するときに形成される皮膜の膜厚を正確にコントロールする必要がある。この膜厚は、使用するプロセス、基材に印加する電圧 (入射粒子のエネルギーを決定する) にも依存するが、概ね 10 nm 以下となるように制御することが好ましい。より好ましくは、5 nm 以下に制御するのが良い。

【実施例 2】

実施例 2 においても、実施例 1 と同様に図 1 に示されるスパッタリング成膜装置を用いた。

図 1 に示した成膜装置を用いて各種の硬質皮膜 (第 1 層 / 最表面層または第 1 層 / 中間層 / 最表面層の積層皮膜) を基材上に形成した。このとき、成膜用の基材には鏡面研磨した超硬合金基材を用いた。B - N 含有層への金属元素の含有は、B 含有ターゲット 2 を放電させると共に、金属ターゲット 1 を放電させることによって行った。またスパッタガスとしては、窒素を添加するときには、Ar - N_2 の混合ガスを、C を添加する必要があると

きには $\text{Ar}-\text{N}_2-\text{CH}_4$ の混合ガスを使用し、全圧を 0.6 Pa で制御した。各々のターゲット1、2に入力した電力は最大で 1.5 kW とし、 cBN 核発生時の基板のバイアスは -200 V であり、それ以外の部分は $-100\sim-150\text{ V}$ で成膜した。基材温度は $200\sim400^\circ\text{C}$ の間で制御した。

下記表2に示す各サンプルを作製した。まず基材の上に表中で第1層として示す組成の層を形成した。その第1層の膜厚は $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

第1層の中に窒素を含有させたサンプル（No. 1, 3および4）では、第1層の中の窒素含有量を増加させて行った。BとNのモル比が cBN 核発生させられる領域に達した所で cBN 核発生し、それ以後は cBN 膜が形成された。 cBN 核発生以後の層をここでは表面層と呼んでいる。BとNのモル比が $0.5:0.5$ に達した以後はそのモル比を維持させて成膜した。そのため表中の表面層の皮膜組成は、BとNのモル比が $0.5:0.5$ となっている。表面層の厚さは $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度とした。

第1層の中に窒素を含有しないサンプルについては、第1層を形成した後に窒素の添加を開始した。この窒素添加開始後の層をここでは中間層と呼んでいる。その中間層の中の窒素含有量を増加させて行ったところ、サンプルNo. 2, 5, 6および8では、BとNのモル比が cBN 核発生させられる領域に達した所で cBN 核発生し、それ以後は cBN 膜が形成された。 cBN 核発生以後の層をここでは表面層と呼んでいる。BとNのモル比が同じになった以後はそのモル比を維持させて成膜した。その時の表面層の皮膜組成を表には示している。ここで中間層厚さは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。表面層の厚さは $1\text{ }\mu\text{m}$ とした。サンプルNo. 7と9では、 cBN 核を発生させられなかった。それでもBとNのモル比が同じになった以後はそのモル比を維持させて成膜した。

各サンプルの密着性をスクラッチ試験にて評価した。このときのスクラッチ試験条件は下記の通りである。またXPS（X線光電子分析法）にて、核発生点の金属組成、層中の金属元素の結合状態等を検出した。また各層における硬度を、ナノインデントーション法によって測定した。このときの測定には、圧子として三角錐圧子（ベルコビッチ型）を使用し、荷重 0.98 mN で測定した。傾斜的な組成分布を有する層については、その平均的な組成を有する所における硬度を測定した。これらの結果を、下記表1に一括して示す。 cBN 核を発生させられなかったサンプルについては、最表面部の硬度を測定して表面層硬度の欄に記載し、中間層の金属組成を核発生金属組成の欄に記載しているが、密着性については評価しなかった。

（スクラッチ試験条件）

圧子 : ダイヤモンド（先端径： $200\text{ }\mu\text{m}$ R）

荷重増加速度： 100 N/分

ひっかけ速度： 10 mm/分

荷重範囲 : $0\sim100\text{ N}$

[表2]

No.	皮膜構成 (数値はモル比を示す)							金属元素の結合	密着性 (N)
	第1層	第1層硬度 (GPa)	中間層	中間層硬度 (GPa)	表面層	表面層硬度 (GPa)	核発生点 金属組成		
1	B-N	1.0	-	-	B:0.5, N:0.5	5.5	0		1.0
2	B:0.8, C:0.2	3.5	B-C-N	2.2	B:0.475, N:0.475, C:0.05	5.5	0		4.0
3	B-N-Ti	3.0	-	-	B:0.5, N:0.5	5.5	0.08	Ti-B, Ti-N	4.9
4	B-N-Si	3.3	-	-	B:0.5, N:0.5	5.5	0.05	Si-B-, Si-N	5.5
5	B:0.77, C:0.15, Nb:0.07	3.8	B-N-C-Nb	3.8	B:0.475, N:0.475, C:0.05	5.5	0.07	Nb-B, Nb-B, Nb-C	6.7
6	B:0.8, C:0.19, W:0.01	3.8	B-N-C-W	2.2	B:0.475, N:0.475, C:0.05	5.5	0.01	W-B, W-B, W-C	4.0
7	B:0.75, C:0.1, Mo:0.15	3.9	B-N-C-Mo	3.7	cBN核発生なし	1.5	0.15	Mo-B, Mo-N, Mo-C	評価不可
8	B:0.8, C:0.2	3.5	B-N-C-Si	4.0	B:0.475, N:0.475, C:0.05	5.5	0.05	Si-B, Si-C, Si-N	7.5
9	B:0.8, C:0.2	3.5	B-N-C-Ti	2.5	cBN核発生なし	1.5	0.25 (C)	Ti-B, Ti-N, Ti-C	評価不可

表2に示した各積層皮膜の構造をSIMS（二次イオン質量分析法）にて検出し、深さ方向の組成分布を検出した。その結果を、模式的に図10～18に夫々示す。尚、図10～18にて「深さ」とは、基材表面から0.2 μ mに位置を基準（深さ：0 μ m）とした表面層側への距離を示す。

図中、cBN核を発生したサンプルについては、その核発生の位置を示している。本発明で言う「核発生部」とは、その核発生位置の直前、すなわち図でいうと図示された核発生位置のすぐ左側の部分を意味する。本発明ではこの部分の組成を問題にしている。

これらの結果から、次のように考察できる。まず、No. 3～5、8のものは、本発明で規定する要件を満足する実施例のものであり、スクラッチ試験においていずれも優れた密着性が達成されていることが分かる。これらサンプルでは、中間層（中間層が存在しないサンプルでは第1層）の硬度が高くなっていることが分かる。これにより、密着性の値も高くなっている。

これに対して、No. 1、2、6、7、9のものでは、本発明で規定する要件のいずれかを欠くものであり、密着性が劣化していることが分かる。No. 7においては中間層における金属（W）のモル比が過大であったため、No. 9ではCのモル比が過大でC-N結合が析出したため、核発生に至らなかったと考えられる。

尚、前記図1に示した装置構成では、金属ターゲット1と炭化ホウ素（B₄C）ターゲット2を夫々一つずつ配置したものであるが、本発明で適用する装置はこうした構成に限らず、各ターゲット1、2を同一真空容器内に夫々複数個配置することもでき、こうした装置を使用して成膜することによって、より緻密な積層膜構造を実現することができる。

また、上記装置構成によって本発明を実施するにあたり、テーブルを回転させつつ（即ち、基材を回転させつつ）成膜を行うことも、本発明の構成の皮膜を形成する上で有効である。本発明では、異なる蒸発源（ターゲット1、2）を同時に放電させながら皮膜形成を行うものである。そして、基材を回転させることによって、基材が金属ターゲット1の正面を通過するときは薄い金属層が、BおよびCを含有するターゲット2の正面を通過するときにはB、C含有膜が形成され、見かけ上多層膜となるのであるが、一般にスパッタリングなどのPVD法による蒸着粒子はエネルギーを有していることから、上記金属層とB、N含有層間にて界面ミキシングが生じ、深さ方向にほぼ均一な膜となる。但し、界面のミキシング効果にはエネルギーに応じた限界があることから、蒸発減前を通過するとき形成される皮膜の膜厚を正確にコントロールする必要がある。この膜厚は、使用するプロセス、基材に印加する電圧（入射粒子のエネルギーを決定する）にも依存するが、概ね10nm以下となるように制御することが好ましい。より好ましくは、5nm以下に制御するのが良い。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に形成される硬質皮膜であって、少なくとも下記（１）～（３）の層を含んで積層されたものであることを特徴とする密着性に優れた硬質皮膜。

（１）周期律表 4 A、5 A、6 A 族の元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属からなる基材側の第 1 層

（２）B および C を含有する表面層

（３）前記第 1 層と表面層の間に介在されて形成され、 $0.05\mu\text{m}$ 以上の厚さを有し、第 1 層側から表面層側になるにつれて、B および C の含有量が連続的または段階的に変化する傾斜組成層

【請求項 2】 前記第 1 層と傾斜組成層の間に、周期律表 4 A、5 A、6 A 族の元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属の、窒化物と炭窒化物層との少なくとも一方が更に介在されたものである請求項 1 に記載の硬質皮膜。

【請求項 3】 前記傾斜組成層内には、周期律表 4 A、5 A、6 A 族の元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の元素と、B、C および N の少なくともいずれかとの結合が含まれたものである請求項 1 に記載の硬質皮膜。

【請求項 4】 前記表面層中の B に対する C の比率がモル比で $0.1\sim 0.3$ である請求項 1 に記載の硬質皮膜。

【請求項 5】 前記表面層には、周期律表 4 A、5 A、6 A 族の元素、Si、Al および N よりなる群から選ばれる 1 種以上の元素が $0.02\sim 0.5$ モルの比率で含有されたものである請求項 1 に記載の硬質皮膜。

【請求項 6】 請求項に記載の硬質皮膜を製造するに当たり、周期律表 4 A、5 A、6 A 族の元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属または合金のターゲットと、B および C を含有するターゲットを、同一真空容器内に夫々少なくとも 1 つずつ配置して、基材を回転しながらスパッタリング法を適用し、基材表面に硬質皮膜を形成することを特徴とする密着性に優れた積層型硬質皮膜の製造方法。

【請求項 7】 基材上に形成される硬質皮膜であって、少なくとも下記（１）～（３）の層を含んで積層されたものであることを特徴とする密着性に優れた硬質皮膜。

（１）周期律表 4 A、5 A、6 A 族の元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属の窒化物および／または炭窒化物層からなる基材側の第 1 層

（２）B および C を含有する表面層

（３）前記第 1 層と表面層の間に介在されて形成され、 $0.05\mu\text{m}$ 以上の厚さを有し、第 1 層側から表面層側になるにつれて、B および C の含有量が連続的または段階的に変化する傾斜組成層

【請求項 8】 前記傾斜組成層内には、周期律表 4 A、5 A、6 A 族の元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の元素と、B、C および N の少なくともいずれかとの結合が含

まれたものである請求項7に記載の硬質皮膜。

【請求項9】 前記表面層中のBに対するCの比率がモル比で0.1～0.3である請求項7に記載の硬質皮膜。

【請求項10】 前記表面層には、周期律表4A、5A、6A族の元素、Si、AlおよびNよりなる群から選ばれる1種以上の元素が0.02～0.5モルの比率で含有されたものである請求項7に記載の硬質皮膜。

【請求項11】 請求項7に記載の硬質皮膜を製造するに当たり、周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属または合金のターゲットと、BおよびCを含有するターゲットを、同一真空容器内に夫々少なくとも1つつ配置して、基材を回転しながらスパッタリング法を適用し、基材表面に硬質皮膜を形成することを特徴とする密着性に優れた積層型硬質皮膜の製造方法。

【請求項12】 密着性に優れた硬質皮膜であって、立方晶窒化硼素膜を最表面層として有し、前記立方晶窒化硼素膜は、BおよびNを含有する層から核発生した状態で積層されており、前記BおよびNを含有する層は少なくとも前記核発生した部分においてBに対するNの比率がモル比で0.8～1であり、且つ周期律表第4A、5A、6A族元素およびSiよりなる群から選ばれる1種以上の元素をモル比で0.02～0.1含有する。

【請求項13】 前記BおよびNを含有する層中には、周期律表第4A、5A、6A族元素およびSiよりなる群から選ばれる1種以上の元素と、BとNの少なくともいずれかとの結合が含まれたものである請求項12に記載の硬質皮膜。

【請求項14】 少なくとも前記核発生の部分においてCをモル比で0.2以下含有するものである請求項12に記載の硬質皮膜。

【請求項15】 基材側にBおよびCを含む膜が形成され、この膜上に形成されるものである請求項12に記載の硬質皮膜。

【請求項16】 基材側に設けられた前記BおよびCを含む膜が、少なくとも下記(1)～(3)の層を含んで積層されたものであることを特徴とする請求項15に記載の密着性に優れた硬質皮膜。

(1) 周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属からなる基材側の第1層

(2) BおよびCを含有する表面層

(3) 前記第1層と表面層の間に介在されて形成され、0.05 μ m以上の厚さを有し、第1層側から表面層側になるにつれて、BおよびCの含有量が連続的または段階的に変化する傾斜組成層。

【請求項17】 基材側に設けられた前記BおよびCを含む膜が、少なくとも下記(1)～(3)の層を含んで積層されたものであることを特徴とする請求項15に記載の密着性に優れた硬質皮膜。

(1) 周期律表4A、5A、6A族の元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属の窒化

物および／または炭窒化物層からなる基材側の第1層

(2) BおよびCを含有する表面層

(3) 前記第1層と表面層の間に介在されて形成され、 $0.05\mu\text{m}$ 以上の厚さを有し、第1層側から表面層側になるにつれて、BおよびCの含有量が連続的または段階的に変化する傾斜組成層。

【請求項18】 請求項12に記載の硬質皮膜を製造するに当たり、周期律表第4A、5A、6A族元素およびSiよりなる群から選ばれる1種以上の金属または合金のターゲットと、BおよびCを含有するターゲットを、同一真空容器内に少なくとも1つずつ配置して、スパッタリング法を適用し、基材表面に硬質皮膜を形成することを特徴とする密着性に優れた積層型硬質皮膜の製造方法。

【要約】

本発明の硬質皮膜は、基材上に形成され、少なくとも下記（１）～（３）の層を含んで積層されたものである。（１）周期律表４Ａ、５Ａ、６Ａ族の元素よりなる群から選ばれる１種以上の金属からなる基材側の第１層、（２）ＢおよびＣを含有する表面層、（３）前記第１層と表面層の間に介在されて形成され、第１層側から表面層側になるにつれて、ＢおよびＣの含有量が連続的または段階的に変化する傾斜組成層。また、本発明の硬質皮膜は立方晶窒化硼素膜を最表面層として有し、該立方晶窒化硼素膜は、ＢおよびＮを含有する層から核発生した状態で積層されており、前記ＢおよびＮを含有する層は少なくとも核発生部においてＢに対するＮの比率がモル比で０．８～１であり、且つ周期律表第４Ａ、５Ａ、６Ａ族元素およびＳｉよりなる群から選ばれる１種以上の元素をモル比で０．０２～０．１含有するものである。このような構成により、超高合金や高速度鋼等の基材表面へ密着性良く形成することのできる硬質皮膜が提供される。